

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 198 28 545 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:
C 25 D 3/04

C 25 D 5/16
C 25 D 5/18
F 02 B 77/02
B 41 F 13/08
B 41 F 7/36
B 41 F 31/26
C 25 D 3/10
C 25 D 3/10

⑯ Aktenzeichen: 198 28 545.0-45
⑯ Anmeldetag: 26. 6. 98
⑯ Offenlegungstag: -
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 8. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

CROMOTEC Oberflächentechnik GmbH, 70771
Leinfelden-Echterdingen, DE

⑯ Erfinder:

Szameitat, Klaus, 70771 Leinfelden-Echterdingen,
DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	34 02 554 C2
DE	42 11 881
US	51 76 813
EP	07 22 515

⑯ Galvanisches Bad, Verfahren zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten und Verwendung

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad, ein Verfahren zur Abscheidung von Chrom auf Gegenständen unter Verwendung des galvanischen Bades von Gegenständen und die Verwendung des Verfahrens zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten auf Maschinenbauteilen. Das galvanische Bad enthält in wäßriger Lösung mindestens eine Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung und umfaßt a) Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 100 bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entspricht, b) Sulfationen in Form von Schwefelsäure und/oder eines löslichen Salzes davon in einem molaren Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen (SO_4^{2-}) von 90 : 1 bis 120 : 1, und c) 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,01 bis 3,0 g/l des Natriumsalzes entspricht.

DE 198 28 545 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad und ein Verfahren zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten sowie dessen Verwendung zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten auf Bauteilen. Es ist seit langem 5 gängiger Stand der Technik, Gegenstände der Technik oder des allgemeinen Gebrauchs mittels galvanischer Prozesse mit Oberflächenbeschichtungen zu versehen. Dies ist erforderlich, um den Gegenständen spezielle funktionelle und/oder dekorative Oberflächeneigenschaften zu verleihen, wie etwa Härte, Korrosionsbeständigkeit, metallisches Aussehen, Glanz etc. Bei der galvanischen Oberflächenbeschichtung wird aus einem Bad, das zumindest das abzuscheidende Metall als Salz gelöst enthält, das Metall mittels Gleichstrom auf dem als Kathode geschalteten Gegenstand abgeschieden. Der 10 zu beschichtende Gegenstand besteht in aller Regel aus einem metallischen Material. Ist das Grundmaterial statt dessen an sich nicht elektrisch leitend, so kann die Oberfläche etwa durch eine dünne Metallisierung leitfähig gemacht werden. Galvanische Bäder, die Nickel oder Chrom enthalten, dienen bei technischen Anwendungen meist zur Erzeugung besonders harter, mechanisch widerstandsfähiger Schichten.

In bestimmten Fällen ist es erforderlich oder erwünscht, daß Gegenstände, die mit einer galvanisch erzeugten Hartchromschicht versehen sind, eine rauhe Oberflächenstruktur aufweisen. Bei dekorativen Überzügen soll somit etwa ein mattes Aussehen oder ein angenehmer, nicht glatter "Griff" erzeugt werden. Im technischen Bereich erfüllen rauhe Hartchromschichten oder Strukturchromschichten bestimmte funktionale Eigenschaften. Bei Maschinenbauteilen, die in gleitendem Kontakt miteinander stehen, wie zum Beispiel Kolben, Zylinder, Laufbuchsen, Achslagern etc., sind rauhe Hartchromschichten von Vorteil, da die Struktur Schmiernitteldepots bildet, so daß ein Trockenlaufen verhindert wird. 15 20 In der graphischen Industrie werden z. B. für Druckmaschinen Farbwalzen und insbesondere Feuchtreibzylinder mit einer speziellen, rauen Oberfläche benötigt. In der Umformtechnik können strukturverchromte Werkzeuge verwendet werden, um dem zu bearbeitenden Werkstück eine strukturierte Oberfläche zu verleihen.

Nach konventioneller Technik werden Gegenstände mit Hartchrombeschichtung und rauher Oberflächenstruktur durch mechanische Bearbeitung, wie etwa Schleifen, Sandstrahlen, Funkenerosion etc., oder durch chemische Ätzprozesse vor, zwischen oder nach der Verchromung erhalten. Entsprechende Verfahren sind jedoch aufgrund der Vielzahl 25 der erforderlichen unterschiedlichen Arbeitstechniken aufwendig, kompliziert und kostenintensiv.

Aus DE 42 11 881 ist ein galvanisches Verfahren zum Aufbringen von Oberflächenbeschichtungen auf Maschinenbauteile bekannt, bei dem z. B. Chrom in strukturierter Form abgeschieden wird. Hierbei wird durch zumindest einen Anfangsimpuls und zumindest einen Folgeimpuls von Spannung bzw. Strom sowie bestimmte Führung der Spannungs- 30 bzw. Stromfunktion zunächst eine Keimbildung auf der Oberfläche des Maschinenbauteils und anschließendes Wachstum der Keim des Abscheidematerials bewirkt. Hierbei wird das Chrom in Form von statistisch gleichmäßig verteilten dendritischen oder ungefähr halbkugelförmigen (kalottenförmigen) Erhebungen abgeschieden.

EP 0 722 515 beinhaltet eine Fortbildung des Verfahrens gemäß DE 42 11 881, wobei die Erhöhung der elektrischen Spannung bzw. der Stromdichte in Stufen erfolgt.

35 In diesen Verfahren werden an sich bekannte, übliche galvanische Bäder eingesetzt.

In DE 34 02 554 C2 wird beschrieben, eine gesättigte aliphatische Sulfonsäure mit maximal zwei Kohlenstoffatomen und maximal sechs Sulfonsäuregruppen bzw. Salze oder Halogensäurederivate davon zur Erhöhung der Stromausbeute bei der galvanischen Abscheidung von Hartchrom auf einem Werkstück aus Stahl oder Aluminiumlegierung aus einem wäßrigen, Chromsäure und Schwefelsäure enthaltenden, nichtätzenden Elektrolyten zu verwenden.

40 US-A-5 176 813 offenbart ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom aus einem galvanischen Bad mit einer bleihaltigen Anode in Abwesenheit von Monosulfonsäure, wobei das galvanische Bad Chromsäure, Sulfationen und wenigstens eine gegebenenfalls halogenierte Alkylpolysulfonsäure oder deren Salz mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen enthält.

45 Die bekannten Verfahren, bei denen strukturierte Chromschichten galvanisch erzeugt werden, besitzen jedoch Nachteile. Sie erfordern einen komplizierten mehrschichtigen Schichtaufbau, bei dem vor der eigentlichen Strukturchromschicht zunächst eine Nickel-Strikeschicht, dann eine dicke Sulfamat-Nickelschicht, gefolgt von einer rißarmen Chromschicht auf das Grundmaterial des Bauteils aufgebracht und zuletzt die Strukturchromschicht mit einer rißarmen Hartchromschicht überzogen werden muß. Diese verschiedenen Schichten erfordern spezifische, unterschiedlich zusammengesetzte galvanische Bäder und hierauf jeweils abgestimmte unterschiedliche Abscheidebedingungen. Die Prozeßführung ist somit aufwendig, kompliziert und aufgrund der notwendigen Arbeitsschritte sehr kostenintensiv. Weiterhin 50 sind mit diesem Verfahren offenbar nur Schichten mit Rauheitswerten R_z bis etwa $10 \mu\text{m}$ erhältlich. Darüber hinaus ist die Gleichmäßigkeit der Verteilung und der Ausbildung kalottenförmiger Erhebungen noch verbessерungsbedürftig.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabenstellung zugrunde, die Erzeugung von strukturierten Hartchromschichten erheblich zu vereinfachen und insbesondere Strukturschichten mit gleichmäßigerer Oberflächentopographie 55 und wesentlich höheren Rauheitswerten zu ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß den Anforderungen entsprechende strukturierte Hartchromschichten aus einem galvanischen Bad erhalten werden können, das in wäßriger Lösung mindestens eine Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß es

60 a) Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 100 bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entspricht,
b) Sulfationen in Form von Schwefelsäure und/oder eines löslichen Salzes davon in einem molaren Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen (SO_4^{2-}) von 90 : 1 bis 120 : 1, und
c) 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,01 bis 3,0 g/l des Natriumsalzes entspricht,

65 umfaßt.

Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäße Kombination der Komponenten Sulfat und 2-Hydroxyethansulfonat besonders vorteilhafte Eigenschaften des Chrombades zur Folge hat.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße galvanische Bad Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 200 bis 250 g/l

DE 198 28 545 C 1

Chromsäureanhydrid entspricht. Die Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung wird bevorzugt ausgewählt aus Chromsäureanhydrid (CrO_3) und/oder Alkalidichromaten wie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Von den Alkalidichromaten ist $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung Chromsäureanhydrid. In einer weiteren Ausführungsform ist ein Teil der Chrom(VI)-ionen liefernden Verbindung ein oder mehrere Alkalidichromat(e), bevorzugt Kaliumdichromat. In dieser Ausführungsform werden bevorzugt weniger als 30% und besonders bevorzugt weniger als 15% der Chrom(VI)-ionen durch Alkalidichromat geliefert.

Das molare Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen im galvanischen Bad beträgt vorzugsweise 100 : 1 bis 105 : 1. Die einsetzbaren löslichen Salze der Schwefelsäure werden bevorzugt ausgewählt aus Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Lithiumsulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Strontiumsulfat, Aluminiumsulfat und Kaliumaluminumsulfat. Besonders bevorzugt ist Strontiumsulfat.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Bad 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,07 bis 1,5/l des Natriumsalzes entspricht. Die im erfundungsgemäßen galvanischen Bad enthaltenen 2-Hydroxyethansulfonationen können bereitgestellt werden durch die 2-Hydroxyethansulfonsäure selbst oder ein Salz davon, bevorzugt das Natriumsalz.

Das erfundungsgemäße galvanische Chrombad kann in den in dieser Technik gewöhnlich eingesetzten Galvanisieranlagen und mit den hierbei gängigen Arbeitsweisen sowie für die hierbei üblichen Beschichtungszwecke auf den üblicherweise vorgesehenen Grundmaterialien eingesetzt werden. Solche Grundmaterialien können z. B. Gegenstände aus leitenden Materialien wie Metall, insbesondere Stahl, und metallisierte, nicht-leitende Gegenstände sein. Das erfundungsgemäße galvanische Bad wird zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 30 und 70°C eingesetzt.

Wird die galvanische Abscheidung aus einem solchen Bad bei einer Temperatur von $\leq 50^\circ\text{C}$ durchgeführt, so lassen sich Chromschichten mit weitestgehend gleichmäßiger kalottenförmiger Mikrostruktur und Rauhigkeitswerten Rz bis etwa 40 μm erzeugen. Eine solche Abscheidung wird bevorzugt im Temperaturbereich 40 und 50°C, bevorzugt zwischen 42 und 48°C und besonders bevorzugt zwischen 44 und 46°C vorgenommen.

Wird die galvanische Abscheidung aus einem solchen Bad bei einer Temperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$ durchgeführt, so lassen sich rüttarne glatte Chromschichten erzeugen. Eine solche Abscheidung wird bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 51 und 61°C, bevorzugt zwischen 53 und 59°C und besonders bevorzugt zwischen 55 und 57°C vorgenommen.

Es ist also auf diese Weise ohne weiteres möglich, aus ein und dem selben erfundungsgemäßen Chrombad nur durch Variation der Badtemperatur während der galvanischen Abscheidung einen dreischichtigen Schichtaufbau auf der Unterlage vorzunehmen, wobei zweckmäßigerweise als erste Schicht eine rüttarne glatte Grundschicht, darauf folgend eine Strukturchromschicht und abschließend eine rüttarne glatte Funktionsschicht vorgesehen sind. Mit dem erfundungsgemäßen Chrombad kann direkt auf das Grundmaterial, etwa Stahl, abgeschieden werden. Galvanische Vorbeschichtungen, insbesondere mit Nickel, sind nicht erforderlich.

Zur Abscheidung einer strukturierten Hartchromschicht auf einem Gegenstand wird dieser, als Kathode geschaltet, in das erfundungsgemäße galvanische Bad eingebracht. Dabei ist es ausreichend, wenn der Gegenstand auf Maß geschliffen ist. Eine weitere Oberflächenbearbeitung sowie insbesondere galvanische Vorbeschichtungen sind nicht erforderlich. Für eine besonders gleichmäßige Beschichtung ist es vorteilhaft, das Bad laufend umzuwälzen und/oder den zu beschichtenden Gegenstand im Bad in Rotation zu halten.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann in der folgenden Weise durchgeführt werden:

In einem ersten Schritt wird eine Grundschicht in Form einer glatten rüttarnen Chromschicht bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70°C, bevorzugt von 51 bis 61°C, besonders bevorzugt von 53–59°C und am meisten bevorzugt von 55–57°C abgeschieden. Die Stromdichte kann hierbei bis zu 50 A/dm² betragen. Bei einer Abscheidedauer TP von 10 bis 15 Minuten kann hierbei eine Grundschichtdicke von 6–9 μm erreicht werden. Zweckmäßigerweise wird vor dem Beginn der Abscheidung eine Wartezeit TW eingelegt, während der Gegenstand die Temperatur des Bades annimmt. Diese Zeit kann je nach Größe des Objektes und Temperaturdifferenz 1 bis 10 Minuten betragen. Es ist vorteilhaft, vor der Abscheidung einen Aktivierungsschritt einzulegen, bei dem der Gegenstand positiv gepolt wird. Die Stromdichte kann hierbei bis zu 30 A/dm² betragen. Als Zeitdauer TP sind 1 bis 2 Minuten ausreichend. Die erhaltene Grundschicht weist in der Regel eine Mikrohärte von 800 bis 950 HV 0,1 auf.

Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Abscheidung der Strukturchromschicht aus dem gleichen Bad. Hierfür ist die Badtemperatur auf 30–50°C, bevorzugt auf 40–50°C, besonders bevorzugt auf 42–48°C und am meisten bevorzugt auf 44 bis 46°C einzustellen. Auch in diesem Schritt ist es zweckmäßig, vor dem Beginn der Abscheidung eine Wartezeit TW und einen Aktivierungsschritt mit den bereits genannten Parametern einzulegen. Die Abscheidung erfolgt zweckmäßig bei einer Stromdichte von 75 bis 90 A/dm². Bei einer Abscheidedauer TP von 10 bis 30 Minuten kann hierbei eine Dicke der Strukturschicht von 14–40 μm erreicht werden. Die erhaltene Strukturschicht weist normalerweise eine Mikrohärte von 850 bis 900 HV 0,1 auf. Die Strukturschicht erhält eine Rauhigkeit Rz von bis zu etwa 40 μm .

Im dritten Schritt wird die Strukturchromschicht mit einer dünnen, glatten Hartchromschicht, der Funktionsschicht, überzogen, wiederum aus dem gleichen Bad. Hierzu wird das Bad auf eine Temperatur im Bereich von 50–70°C, bevorzugt von 51–61°C, besonders bevorzugt von 53–59°C und am meisten bevorzugt von 55–57°C gebracht und dann bei einer Stromdichte bis 50 A/dm² abgeschieden. Bei einer Abscheidedauer TP von 5 bis 15 Minuten kann hierbei eine Schichtdicke der Funktionsschicht von 3–9 μm erreicht werden. Die Funktionsschicht weist normalerweise eine Mikrohärte von 1000 bis 1050 HV 0,1 auf. Durch die abschließende dünne Hartchromschicht wird die Rauhigkeit der Strukturschicht praktisch nicht verändert. Auch in diesem Schritt ist es wiederum zweckmäßig, vor dem Beginn der Abscheidung eine Wartezeit TW und einen Aktivierungsschritt mit den bereits genannten Parametern einzulegen.

Bei allen Abscheideschritten ist es weiterhin vorteilhaft, vor den jeweiligen Abscheidezeiten eine Rampenzeit TR vorzusehen, in der die Stromdichte auf den entsprechenden Wert geregelt wird. Die Rampenzeit TR kann jeweils 1 bis 5 Minuten betragen.

Das Verfahren zeichnet sich, im Gegensatz zu Verfahren nach dem Stand der Technik, durch eine besonders einfache Stromdichteführung aus. So ist es zur Erzeugung dünner gleichmäßiger, gut strukturierten Hartchromstrukturbeschichtung ohne weiteres ausreichend, in den jeweiligen Schritten den Anstieg der Stromdichte auf den jeweiligen Sollwert

DE 198 28 545 C 1

bzw. den jeweiligen Abstieg linear zu führen. Hierdurch werden andernfalls erforderliche, technisch aufwendige und damit teuere Strom- und Spannungsregeleinheiten und deren aufwendige Programmierung nicht benötigt. Es kann aber auch im Einzelfall günstig und vorteilhaft sein, die Stromdichte in Stufen auf den Maximalwert bzw. wieder herunterzuregeln.

5 Bei diesem Vorgehen erhält man auf der Oberfläche des Gegenstandes eine strukturierte Hartchromschicht, die sich durch eine besonders dichte und gleichmäßige Verteilung von sehr gut ausgebildeten kalottenförmigen Erhebungen auszeichnet. Es kann eine Schicht mit einer Spitzenzahl von 75 bis 100/cm erhalten werden. Je nach Wahl der Abscheidungsbedingungen, insbesondere im Schritt der Strukturbeschichtung, können Rauhigkeitswerte Rz bis zu 40 µm erzielt werden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann verwendet werden, um eine Chromschicht auf Bauteilen, insbesondere Maschinenbauteilen, zu erzeugen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren verwendet, um eine strukturierte Hartchromschicht auf in gleitendem Kontakt miteinander stehenden Maschinenbauteilen, insbesondere Kolben, Zylindern, Laufbuchsen und Achslagern, auf Walzen der graphischen Industrie, insbesondere Farbwalzen und Feuchtreibzylindern, und auf Werkzeugen zu erzeugen.

15 In einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten 100 l Bad 20,450 kg Chromsäureanhydrid, 2,500 kg Kaliumdichromat, 0,550 kg Strontiumsulfat und 3,5 g 2-Hydroxyethansulfonsäure-Natriumsalz. Hieraus ergeben sich als Konzentrationswerte im Bad 222 g/l Chromsäureanhydrid, 2,2 g/l freies Sulfat und 0,035 g/l 2-Hydroxyethansulfonsäure-Natriumsalz. Zur Strukturverchromung am Beispiel eines Walzzyinders aus dem Grundwerkstoff Stahl St 52 werden etwa folgende Verfahrensparameter gewählt:

20 **Abscheidung Grundschicht (Badtemperatur 55-57 °C) :**

		TW	5,0	min
25	Aktivierung (30 A/dm²)	TR	1,0	min
		TP	0,5	min
	Abscheidung (50 A/dm²)	TR	2,0	min
30		TP	10,0	min

Abscheidung Strukturschicht (Badtemperatur 44-46 °C) :

		TW	0,5	min
35	Aktivierung (30 A/dm²)	TR	1,0	min
		TP	0,5	min
40	Abscheidung (75 A/dm²)	TR	3,0	min
		TP	10,0	min
		TW	3,0	min
45	Abscheidung (80 A/dm²)	TR	1,0	min
		TP	10,0	min
		TW	3,0	min
50	Abscheidung (90 A/dm²)	TR	1,0	min
		TP	10,0	min

55 **Abscheidung Funktionsschicht (Badtemperatur 55-57 °C)**

		TW	3,0	min
60	Aktivierung (30 A/dm²)	TR	1,0	min
		TP	0,5	min
	Abscheidung (50 A/dm²)	TR	2,0	min
		TP	10,0	min

65 Die erhaltene Strukturchromschicht weist eine Rauhigkeit Rz von 35,0-40,0 µm und eine Spitzenzahl von 75-100/cm bei einer äußerst gleichmäßigen Verteilung von sehr gut ausgebildeten kalottenförmigen Erhebungen auf.

Fig. 1 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche des beispielhaft mit dem erfindungsgemäßen Chrombad und gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren strukturverchromten Walzzyinders bei einer Vergrößerung von 30 : 1. Es ist deutlich

DE 198 28 545 C 1

die dichte und gleichmäßige Verteilung von kalottenförmigen Erhebungen zu erkennen.

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Bereich bei einer Vergrößerung von 400 : 1, bei der die Topographie der Struktur verdeutlicht wird.

Fig. 3 zeigt die REM-Aufnahme eines Querschliffes durch die Schicht bei einer Vergrößerung von 400 : 1.

5

Patentansprüche

1. Galvanisches Bad, das in wässriger Lösung mindestens eine Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß es
 - a) Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 100 bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entspricht,
 - b) Sulfationen in Form von Schwefelsäure und/oder eines löslichen Salzes davon in einem molaren Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen (SO_4^{2-}) von 90 : 1 bis 120 : 1, und
 - c) 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,01 bis 3,0 g/l des Natriumsalzes entspricht,umfaßt.10
2. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad Chrom(VI)-ionen in einer Menge umfaßt, die 200 bis 250 g/l Chromsäureanhydrid entspricht.15
3. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung ausgewählt ist aus Chromsäureanhydrid und/oder Alkalidichromat(en).
4. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen 100 : 1 bis 105 : 1 beträgt.20
5. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Sulfationen in Form von Schwefelsäure, Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium-, Magnesium-, Strontium-, Aluminium- und/oder Kaliumaluminiumsulfat umfaßt.
6. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Sulfationen in Form von Strontiumsulfat umfaßt.25
7. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad 0,07 bis 1,5 g/l Hydroxyethansulfonat, berechnet als Natriumsalz, enthält.
8. Verfahren zur Chrombeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem galvanischen Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7 Chrom auf einen als Kathode geschalteten Gegenstand abgeschieden wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Abscheidung einer Grundchromschicht bei einer Temperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$,
 - b) Abscheidung einer Strukturchromschicht bei einer Temperatur von $\leq 50^\circ\text{C}$, und
 - c) Abscheidung einer Funktionschromschicht bei einer Temperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$.30
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß unabhängig voneinander Schritt a) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 51 und 61°C,
Schritt b) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 40 und 50°C, und
Schritt c) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 51 und 61°C durchgeführt wird.35
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß unabhängig voneinander die Abscheidung der Grundchromschicht in Schritt a) bei einer Stromdichte von bis zu 50 A/dm², die Abscheidung der Strukturchromschicht in Schritt b) bei einer Stromdichte von 75 bis 90 A/dm², und die Abscheidung der Funktionschromschicht in Schritt c) bei einer Stromdichte von bis zu 50 A/dm² durchgeführt wird.40
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anstieg und/oder Abstieg der Stromdichte in den Schritten a), b) und/oder c) vom Start auf den Endwert bzw. umgekehrt jeweils linear durchgeführt wird.45
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anstieg und/oder Abstieg der Stromdichte in den Schritten a), b) und/oder c) vom Start auf den Endwert bzw. umgekehrt jeweils in Schritten durchgeführt wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man unabhängig voneinander vor einem oder mehreren der Schritte a), b) und c) eine Aktivierung bei einer Stromdichte von bis zu 30 A/dm² und positiver Polarisierung des Gegenstands durchführt.50
15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 9 bis 14 zur Erzeugung einer Chromschicht auf einem Bauteil.
16. Verwendung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine strukturierte Hartchromschicht auf in gleitendem Kontakt miteinander stehenden Maschinenbauteilen, insbesondere Kolben, Zylindern, Laufbuchsen und Achslagern, auf Walzen der graphischen Industrie, insbesondere Farbwalzen und Feuchtreibzylinern, oder auf Werkzeugen erzeugt wird.55

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

Nummer:

Int. Cl. 6:

Veröffentlichungstag:

DE 198 28 545 C1

C 25 D 3/04

12. August 1999

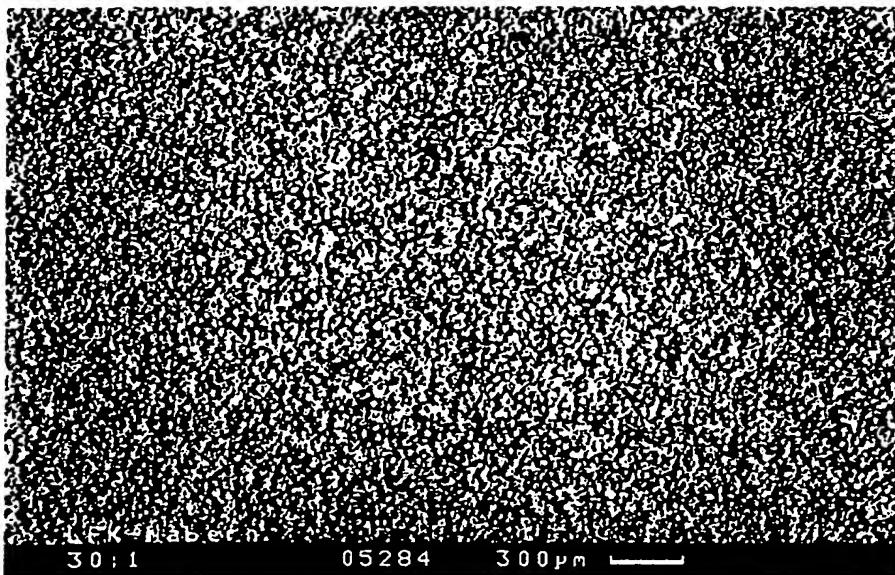


Fig. 1 / 3

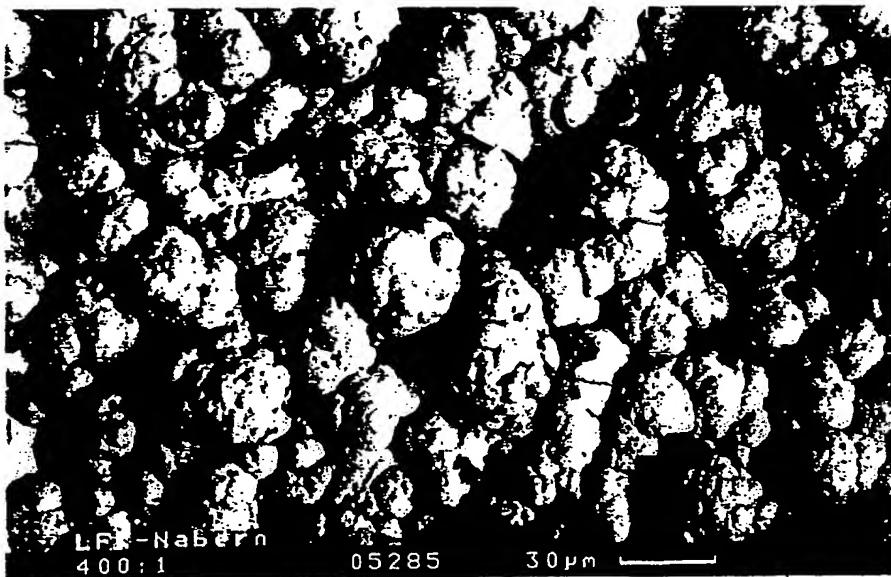


Fig. 2 / 3

ZEICHNUNGEN SEITE 2

BEST AVAILABLE COPY

Nummer:

Int. Cl. 6:

Veröffentlichungstag:

DE 198 28 545 C1

C 25 D 3/04

12. August 1999

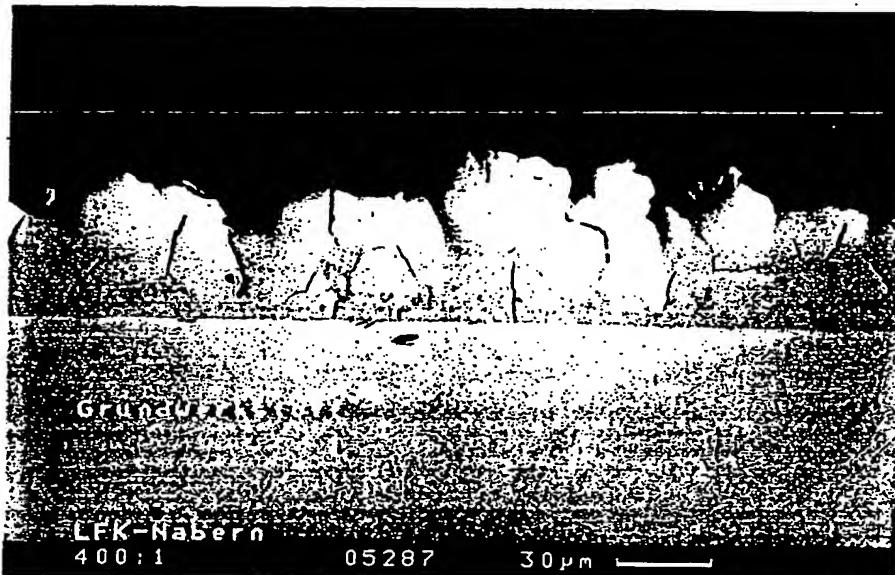


Fig. 3 / 3

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 3/04, 3/10, 5/14, 5/18, 7/00		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00672 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
 (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04412 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)		 (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
 (30) Prioritätsdaten: 198 28 545.0 26. Juni 1998 (26.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CROMOTEC OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH [DE/DE]; Lucas-Cranach-Strasse 7, D-70771 Leinfelden-Echterdingen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SZAMEITAT, Klaus [DE/DE]; Lucas-Cranach-Strasse 7, D-70771 Leinfelden-Echterdingen (DE). (74) Anwalt: STAHL, Dietmar, Man Roland Druckmaschinen AG, Patentabteilung RTB, Werk S, Postfach 10 12 64, D-63012 Offenbach (DE).		 (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 29. Juni 2000 (29.06.00)	
 (54) Title: GALVANIC BATH, METHOD FOR PRODUCING STRUCTURED HARD CHROMIUM LAYERS AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: GALVANISCHES BAD UND VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG STRUKTURIERTER HARTCHROMSCHICHTEN UND VERWENDUNG			
 (57) Abstract The invention relates to a galvanic bath, to a method for precipitating chromium onto objects using said galvanic bath, and to the use of this method for producing structured hard chromium layers on machine parts. The galvanic bath contains at least one compound which provides chromium (VI) ions, in an aqueous solution, and comprises a) a quantity of chromium (VI) ions corresponding to 100 to 600 g/l chromic acid anhydride, b) sulphate ions in the form of sulphuric acid and/or a soluble salt thereof, the molar concentration ratio of chromium (VI) ions to sulphate ions (SO ₄ ²⁻) being 90:1 to 120:1 and c) a quantity of 2-hydroxyethane sulphonate ions corresponding to 0.01 to 3.0 g/l of the sodium salt.			
 (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad, ein Verfahren zur Abscheidung von Chrom auf Gegenständen unter Verwendung des galvanischen Bades von Gegenständen und die Verwendung des Verfahrens zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten auf Maschinenbauteilen. Das galvanische Bad enthält in wässriger Lösung mindestens eine Chrom(VI)ionen liefernde Verbindung und umfaßt: a) Chrom(VI)ionen in einer Menge, die 100 bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entspricht, b) Sulfationen in Form von Schwefelsäure und/oder eines löslichen Salzes davon in einem molaren Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)ionen zu Sulfationen (SO ₄ ²⁻) von 90:1 bis 120:1, und c) 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,01 bis 3,0 g/l des Natriumsalzes entspricht.			